

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160168

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

G03C 1/52
B41M 5/26
B41M 5/30
B41M 5/28

(21)Application number : 07-316281

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1995

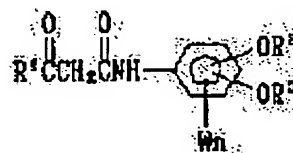
(72)Inventor : JINBO YOSHIHIRO
TSURUMI MITSUYUKI
ADACHI KEIICHI

(54) PHOTSENSITIVE AND THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the diazo photosensitive and thermosensitive recording material high enough in the color development density of the obtained yellow image and good in storage stability by incorporating a specified compound as a coupling component in the diazo photosensitive and thermosensitive recording layer.

SOLUTION: This recording material has the photosensitive and thermosensitive recording layer formed on a support and it contains as the coupling component the compound represented by formula I in which R¹ is an alkyl or aryl or heterocyclic group; R² is a group represented by formula II: -Y-Z-R⁵; each of R³ and R⁴ is an alkyl or aryl or the group of formula II; W is a halogen atom or -OR⁴; (n) is 0-3; Y in formula II is an alkylene or oxalkylene group; Z is an ether bond or an ester bond; and R⁵ is an aryl or heterocyclic group. Thus, a fast yellow image small in background fog and high in quality can be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-160168

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|---------|
| G 0 3 C | 1/52 | | G 0 3 C 1/52 | A |
| | | | | B |
| B 4 1 M | 5/26 | | B 4 1 M 5/18 | C |
| | 5/30 | | | 1 0 2 S |
| | 5/28 | | | 1 0 2 T |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-316281

(22) 出願日 平成7年(1995)12月5日

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 神保 良弘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 鶴見 光之

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 安達 慶一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光感熱記録材料

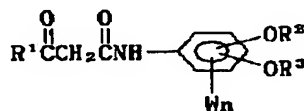
(57) 【要約】

【課題】 発色感度および発色濃度が高い黄色画像が得られ、かつ地肌カブリの小さいジアゾ感光感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上にジアゾニウム塩、カップリング成分を設けた感光感熱記録材料において、該カップリング成分が一般式(1)である。

【化1】

一般式(1)



式中 R^1 はアルキル基、アリール基、複素環基を表わし、 R^2 は一般式(2)を表わし、 R^3 はアルキル基、アリール基、一般式(2)を表わし、 W はハロゲン原子、 $-OR^4$ を表わし、 n は0、1、2または3を表わし、 R^4 はアルキル基、アリール基、一般式(2)を表わす。

【化2】

一般式(2)



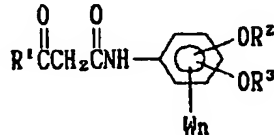
式中 Y はアルキレン基、オキサアルキレン基を表わし、 Z はエーテル結合、エステル結合を表わし、 R^5 はアリール基、複素環基を表わす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にジアゾニウム塩、カップリング成分を含む感光感熱記録層を設けた感光感熱記録材料において、該カップリング成分が下記一般式(1)で表わされる化合物であることを特徴とする感光感熱記録材料。

【化1】

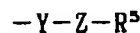
一般式(1)



式中 R^1 はアルキル基、アリール基または複素環基を、 R^2 は下記一般式(2)で示される基を、 R^3 はアルキル基、アリール基または下記一般式(2)で示される基を、 W はハロゲン原子または $-\text{OR}^4$ を、 n は0、1、2または3を、 R^4 はアルキル基、アリール基または下記一般式(2)で示される基を表わす。

【化2】

一般式(2)

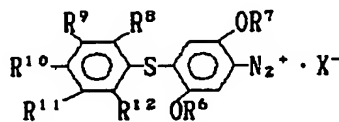


式中 Y はアルキレン基またはオキサアルキレン基を、 Z はエーテル結合またはエステル結合を、 R^5 はアリール基または複素環基を表わす。

【請求項2】 ジアゾニウム塩が下記一般式(3)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1に記載の感光感熱記録材料。

【化3】

一般式(3)



式中 R^6 、 R^7 はそれぞれアルキル基を表わし R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を、 X^- は陰イオンを表わす。

【請求項3】 ジアゾニウム塩がマイクロカプセル中に含有されていることを特徴とする請求項1または2に記載の感光感熱記録材料。

【請求項4】 支持体上に、少なくとも2層以上の互いに発色色相の異なる感光感熱記録層を積層したことを特徴とする請求項2または3に記載の感光感熱記録材料。

【請求項5】 支持体上に、少なくとも2層以上の互いに発色色相の異なる感光感熱記録層を積層した感光感熱記録材料であって、前記感光感熱記録層とは発色色相の

異なる電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む感熱記録層を更に積層したことを特徴とする請求項2～4に記載の感光感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジアゾニウム塩とカップリング成分を発色成分として用いる感光感熱記録材料に関し、特に生保存性及び熱記録時の発色感度の高い黄発色型の感光感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジアゾ化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。そこで、ジアゾ化合物は、ジアゾコビーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)P89～P117、P182～P201参照)。

20

【0003】 更に、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら 画像電子学会誌第11巻 第4号(1982)P290～296など)。

【0004】 しかしながら、ジアゾ化合物を発色要素として用いたこれらの記録材料は、ジアゾ化合物の活性が非常に高く、暗所であってもジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。上記したジアゾ化合物の不安定さを改善する手段としては様々な方法が提案されているが、最も有効な手段の一つとして、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させる方法が挙げられる。

30

【0005】 このように、ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することにより、ジアゾニウム塩は水・塩基といった分解を促進させるものから隔離させるので、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する(宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第26巻 第2号(1987)P115～125)。

【0006】 ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法は、疎水性溶媒にジアゾニウム塩を溶解させ(油相)、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中(水相)に加えてホモジナイザー等で乳化分散すると共に、マイクロカプセルの壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを油相側または水相側の何れかあるいは両方に添加しておくことにより、油相と水相の界面で重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させるこ

50

とにより高分子壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。

【0007】これらの方法は、例えば近藤朝士著、「マイクロカプセル」日刊工業新聞社（1970年発行）、近藤 保ら著、「マイクロカプセル」三共出版（1977年発行）などに詳しい。形成されるマイクロカプセル壁としては、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが使用可能である。

【0008】ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温におけるカプセル壁は物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱記録材料に有用である。

【0009】即ち、支持体上に、ジアゾニウム塩を含有した熱応答性マイクロカプセルとカプラーおよび塩基を含有する感熱記録層を塗布した記録材料を作製することにより、ジアゾニウム塩を長期間安定に保持させることができると共に、加熱により容易に発色画像を形成させることができると、光照射により画像を定着することも可能となる。上述したように、マイクロカプセル化することによりジアゾ化合物の安定性を飛躍的に向上させることが可能である。

【0010】ところで、アシルアセトアニリド型の化合物は、黄～橙色用アゾ色素のカップリング成分として広く用いられている。例えば、2, 5-ジメトキシ-4-クロロアセトアセトアニリドのような化合物の使用も知られているが、低分子であるため特に、塩基と共存させたときはプレカップリングを起こし、地肌部が着色する欠点を有していた。また、アシルアセトアニリド化合物として、特開平4-201483号公報記載の化合物が知られており、これらの化合物はプレカップリングを起こさないものの、得られる黄色画像は必ずしも十分な発色濃度を有していない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、得られる黄色画像の発色濃度が十分高く、かつ保存性の良好なジアゾ感光感熱記録材料を提供することにある。

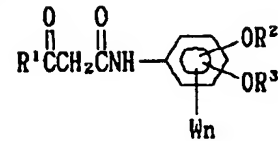
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の諸目的は、支持体上にジアゾニウム塩、カップリング成分を含む感光感熱記録層を設けた感光感熱記録材料において、該カップリング成分が一般式（1）で表わされる化合物を使用した感光感熱記録材料によって達成された。

【0013】

【化4】

一般式（1）

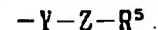


【0014】式中 R^1 はアルキル基、アリール基または複素環基を、 R^2 は下記一般式（2）で示される基を、 R^3 はアルキル基、アリール基または下記一般式（2）で示される基を、 W はハロゲン原子または $-\text{OR}^4$ を、 n は0、1、2または3を、 R^4 はアルキル基、アリール基または下記一般式（2）で示される基を表わす。

【0015】

【化5】

一般式（2）

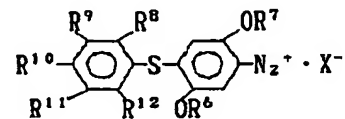


【0016】式中 Y はアルキレン基またはオキサアルキレン基を、 Z はエーテル結合またはエステル結合を表わし、 R^5 はアリール基または複素環基を表わす。本発明においては、ジアゾニウム塩が下記一般式（3）で表わされる化合物であることが好ましい。

【0017】

【化6】

一般式（3）



【0018】式中 R^6 、 R^7 はそれぞれアルキル基を表わし R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を、 X^- は陰イオンを表わす。本発明においてはジアゾニウム塩がマイクロカプセル中に含有されることが好ましい。

【0019】次に一般式（1）で表わされるカップリング成分について詳細に述べる。式中 R^1 で表わされるアルキル基は総炭素数1から12のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル、1-メチルシクロプロピル、1-エチルシクロプロピル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、メトキシメチル、アセトキシメチル、イソプロピルが好ましく、メチルが特に好ましい。

【0020】 R^1 で表わされるアリール基は総炭素数6から20のアリール基が好ましく、例えばフェニル、4-メトキシフェニル、4-メタンサルホンアミドフェニル、4-アセトアミドフェニルが好ましい。 R^1 で表わ

される複素環基は含酸素あるいは含窒素の 5 または 6 員の複素環基が好ましく例えばフリル、テトラヒドロフリル、ピリジルが好ましい。

【0021】 R^3 、 R^4 で表わされるアルキル基は総炭素数 1 から 20 のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-エトキシカルボニルエチル、2-クロロエチル、ベンジル、アリル、2-エチルヘキシル、2-メトキシエチル、オクチル、デシル、ドデシルが好ましく、特に一般式 (2) で示される基が好ましい。

【0022】 R^3 、 R^4 で表わされるアリール基は炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、フェニル、4-アセトアミドフェニル、4-クロロフェニルが好ましい。

【0023】W で表わされるハロゲン原子は塩素原子、臭素原子、沃素原子が好ましく、特に塩素原子が好ましい。 n が 2 以上の場合 W は異なっているても同一でも良い。

【0024】 $-OR^2$ 、 $-OR^3$ の置換位置は特に限定されないが、アシルアセトアミド基に対し 2, 5 位、2, 4 位、2, 6 位、3, 4 位、3, 5 位が好ましく、2, 5 位、2, 4 位が特に好ましい。

【0025】一般式 (2) で示される基において Y で表わされるアルキレン基、オキサアルキレン基は総炭素数 1 から 20 のアルキレン基、オキサアルキレン基が好ましい。例えば以下のものが挙げられる。

【0026】

【化 7】

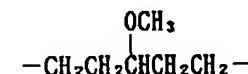
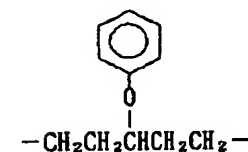
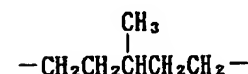
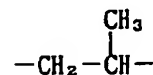
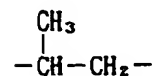
10

20

30

40

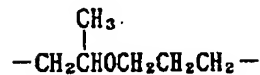
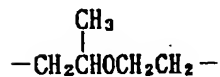
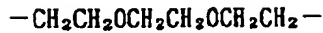
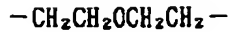
50



【0027】

【化 8】

7



【0028】R⁵ で表わされるアリール基は総炭素数6から20のアリール基が好ましく、例えばフェニル、4-メトキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、2-エトキシカルボニルフェニル、4-メトキシカルボニルフェニル、4-スルファモイルフェニル、4-メチルフェニル、4-クロロフェニル、4-ブromoフェニル、3-クロロフェニル、2-クロロフェニル、4-シアノフェ

8

ニル、4-アセトキシフェニル、4-(カルバモイルメトキシ)フェニルが好ましい。

【0029】R⁵ で表わされる複素環基は含酸素、含窒素または含硫黄の5ないし6員の複素環が好ましく、例えばフリル、テトラヒドロフリル、チオフェン-2-イル、ピリジル、モルホリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、テトラヒドロピラニル、が好ましい。

【0030】一般式(1)で表わされる化合物は油状物、結晶状態のいずれであってもよい。一般式(1)で表わされる化合物を感光感熱記録材料に乳化物として用いる場合、乳化物を得る目的のため適当な高沸点溶剤(例えばリン酸トリクレジル、フタル酸ジオクチル)に溶かしたり、補助的に低沸点溶剤(例えば酢酸エチル)に溶かしてもよい。このためこれらの溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましい。具体的には該溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましく、水に対しての溶解度は1%以下であることが好ましい。これらの一般式(1)の化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用することもできる。また一般式(1)の化合物を感光感熱記録材料に用いる場合、感光感熱記録層中において0.05~5g/m²の範囲で用いることが好まじいが発色濃度の点から0.1~4g/m²の範囲で用いることが特に好ましい。

【0031】以下に本発明のカップリング成分、一般式(1)の具体例を以下に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【化9】

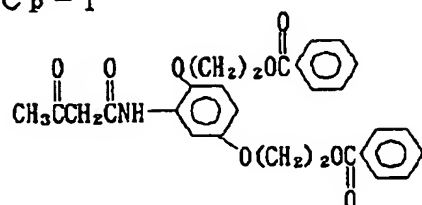
30

40

50

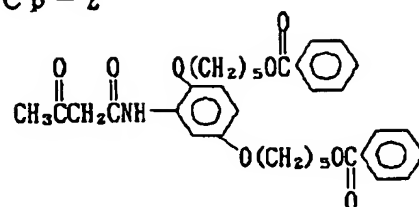
9

Cp-1

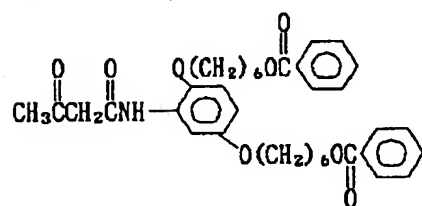


10

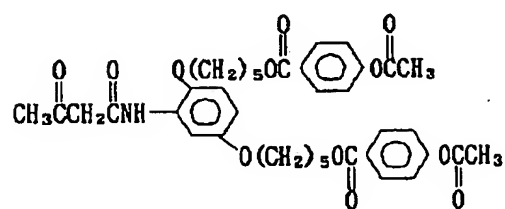
Cp-2



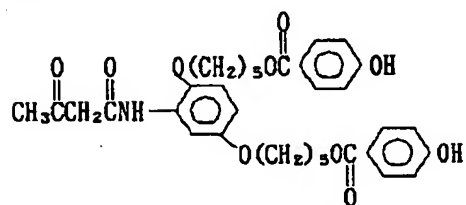
Cp-3



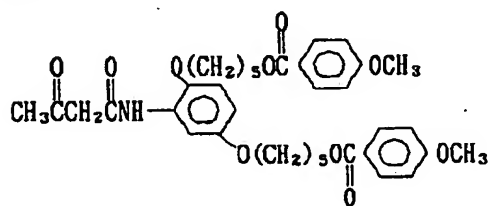
Cp-4



Cp-5



Cp-6



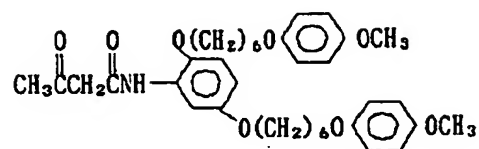
【0033】

【化10】

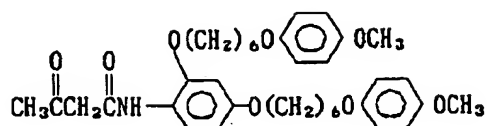
11

12

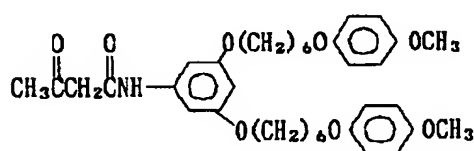
Cp-7



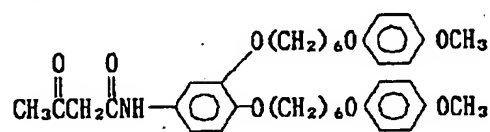
Cp-8



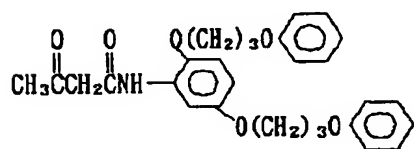
Cp-9



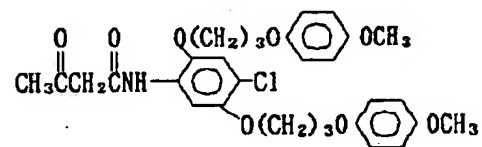
Cp-10



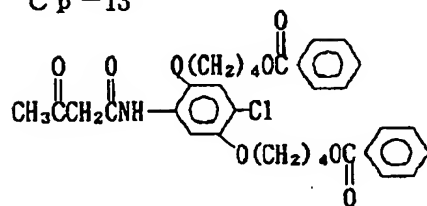
Cp-11



Cp-12



Cp-13

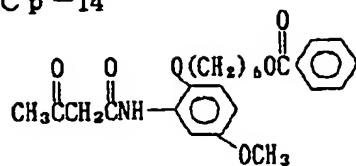


【0034】

【化11】

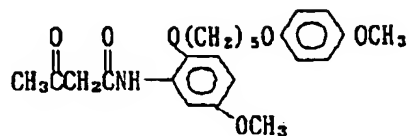
13

C p -14

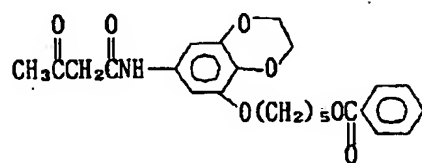


14

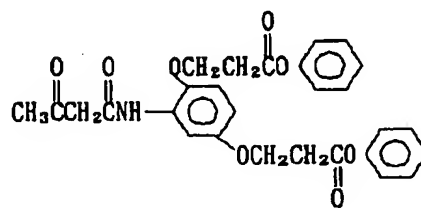
C p -15



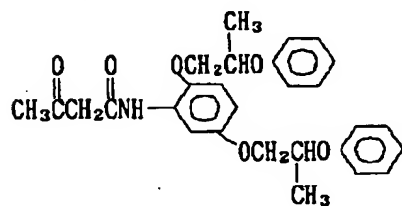
C p -16



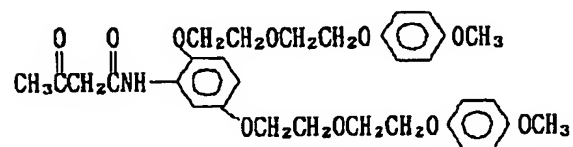
C p -17



C p -18



C p -19

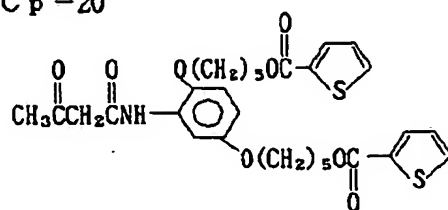


【0035】

【化12】

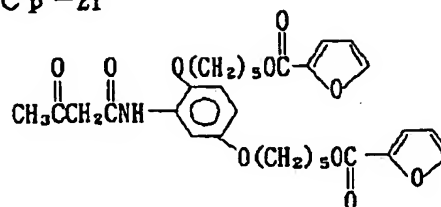
15

Cp-20

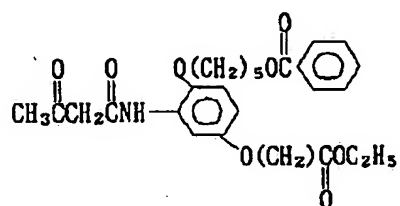


16

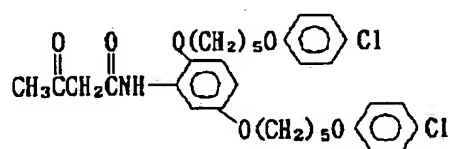
Cp-21



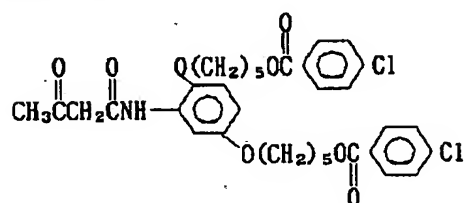
Cp-22



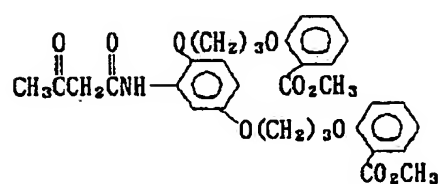
Cp-23



Cp-24



Cp-25



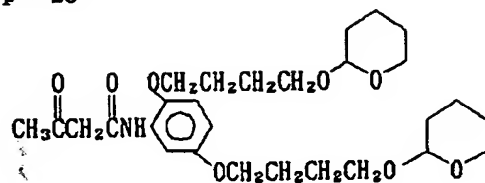
【0036】

【化13】

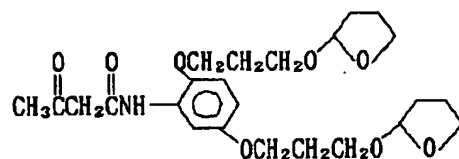
17

18

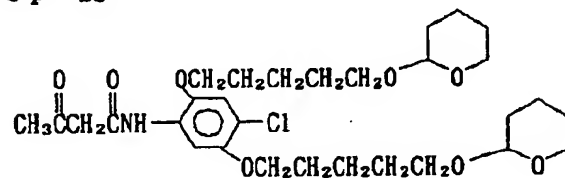
C p -26



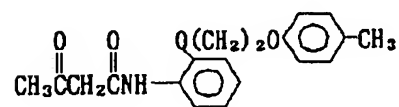
C p -27



C p -28



C p -29



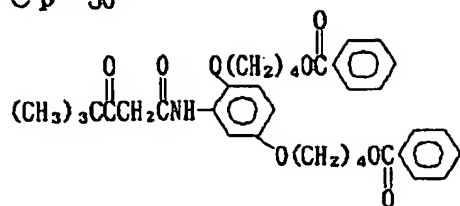
【0037】

【化14】

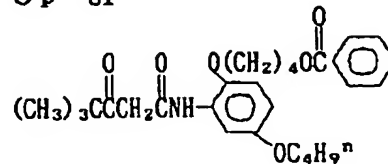
19

20

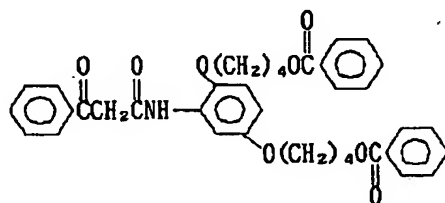
C p -30



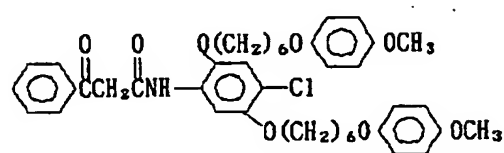
C p -31



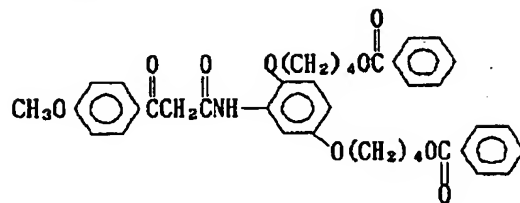
C p -32



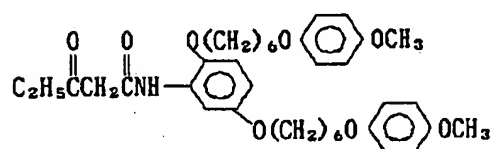
C p -33



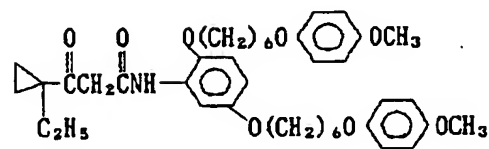
C p -34



C p -35



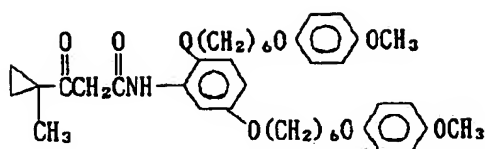
C p -36



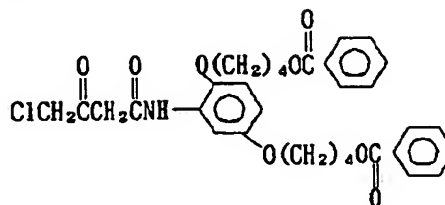
【0038】

【化15】

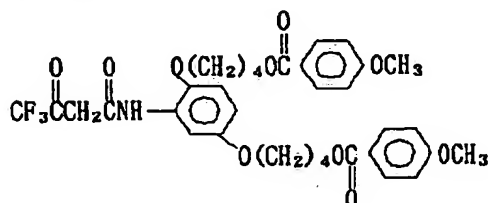
C p -37



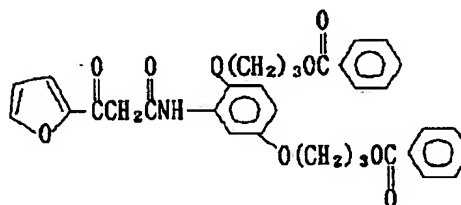
C p -38



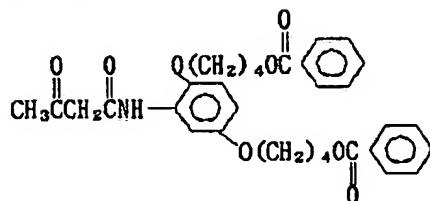
C p -39



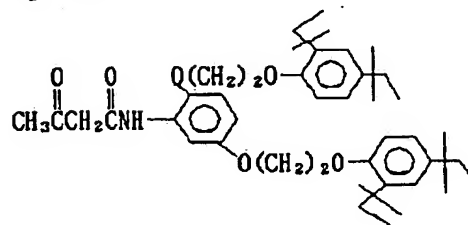
C p -40



C p -41



C p -42



【0039】一般式(1)の化合物は既知の方法で製造することが可能である。例として例示化合物C p-2の合成例を以下に示す。

【0040】C p-2の合成例

ヒドロキノン2.9g、5-プロモベンチルベンゾアート14.1g、N,N-ジメチルアセトアミド15ml、炭酸カリウム10.8gの混合物を110度にて3時間
40 攪拌した。反応混合物に水45mlを加え析出した結晶を濾集し、精製し、乾燥した。1,4-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)ベンゼンを11.8g得た。1,4-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)ベンゼン145.6gを50℃にて酢酸580mlに溶解し、硝酸(61%)を30.4g滴下した。さらに1時間攪拌後1200mlの水に注加し酢酸エチルにて抽出、水、重ソー水、食塩水にて順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで処理し濃縮し2-ニトロ-1,4-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)ベンゼ

ン150.6gを得た。鉄粉41.9g、塩化アンモニウム4g、水75ml、イソプロパノール300mlの混合物を加熱還流した。この中へ2-ニトロ-1,4-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)ベンゼン80.3gを徐々に添加した。さらに1時間還流の後、酢酸エチル300mlを加え不溶物を濾別し濾液を濃縮し2,5-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)アニリン69.6gを得た。2,5-ビス(5-ベンゾイルオキシベンチルオキシ)アニリン66.6g、ジメチルアミノピリジン0.1g、アセトニトリル200mlの溶液を加熱還流した中へジケテン11.1gを滴下した。反応混合物を減圧下濃縮しカラムクロマトにて精製した。エタノールで再結晶しC p-2を34.3g得た。

【0041】次に一般式(3)で示されるジアゾニウム塩について詳細に述べる。式中R⁶、R⁷で表わされるアルキル基は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチ

23

ル、ペンチル、sec-ペンチル等の無置換のアルキル基が好ましいが、置換基を有するアルキル基（例えばメトキシエチル、エトキシエチル、アセトキシエチル）も好ましい。R⁶、R⁷の総炭素数は6以上が好ましく、より好ましくは8以上である。

【0042】R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がハロゲン原子である場合、具体的にはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

【0043】R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアルキル基である場合、具体的には例えばメチル、エチル、ブチル等の低級アルキル基が好ましい。R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアリール基である場合、具体的には例えばフェニル基、メトキシフェニル基が好ましい。

【0044】R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアルコキシ基である場合、具体的には例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基が好ましい。R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアリールオキシ基である場合、具体的には例えばフェノキシ基、メトキシフェノキシ基が好ましい。

【0045】R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアルキルチオ基である場合、具体的には例えばメチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、エトキシカルボニルメチルチオ等の低級アルキルチオ基が好ましい。R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²がアリールチオ基である場合、具体的には例えばフェニルチオ、メトキシフェニルチオが好ましい。

【0046】X⁻で表わされる陰イオンは無機陰イオンとしてはヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、ヘキサフルオロリン酸イオンが特に好ましい。有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオンが好ましい。

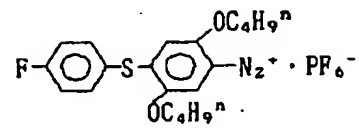
【0047】一般式(3)で表わされるジアゾニウム塩は特開平7-96671号公報に記載の化合物を含む。融点は30℃から200℃の範囲のものが好ましいが取扱いの点から50℃から150℃の範囲のものがより好ましい。更に本発明のシアゾニウム塩はブレカッピングを防ぐ目的でマイクロカプセルに内包して用いることがより好ましく、マイクロカプセルを形成する場合適当な溶剤（例えばリン酸トリクレジル）に溶解したり、補助的に低沸点溶剤（例えば酢酸エチル）に溶かしてもよい。このためこれらの溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましい。具体的には該溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましく、水に対しての溶解度は1%以下であることが好ましい。

【0048】以下に本発明のジアゾニウム塩、一般式(3)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

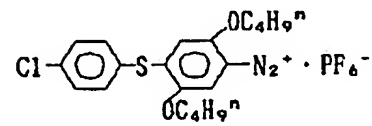
【0049】

24

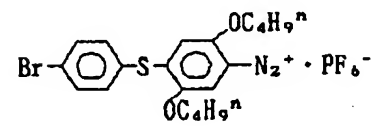
【化16】
3-1



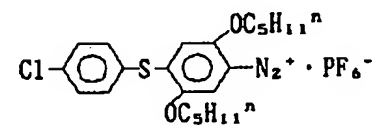
3-2



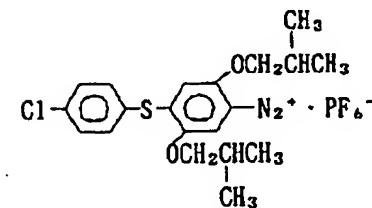
3-3



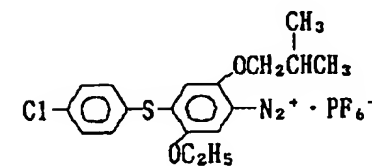
3-4



3-5



3-6

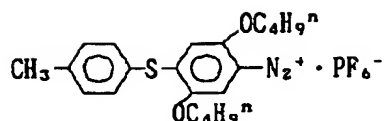


【0050】

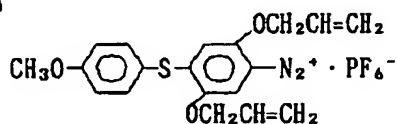
【化17】

25

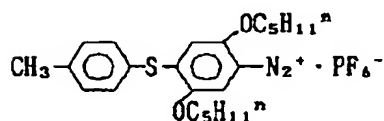
3-7



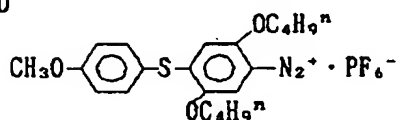
3-8



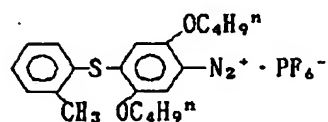
3-9



3-10



3-11



【0051】上記ジアゾニウム塩安定化のために塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行なうこともできる。これらのジアゾニウム塩は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0052】またこれらのジアゾニウム塩は感熱記録層中に0.02g/m²～3g/m²の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点から0.1～2g/m²の範囲で用いることがより好ましい。

【0053】本発明の感熱記録材料は、その使用前の生保存性を良好とするために、ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包させることが好ましい。この場合に使用されるマイクロカプセルは、常圧で40～95℃の沸点をもつ非水溶媒にジアゾニウム塩、及び、互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散した

26

後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加又は重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造される。

【0054】本発明においては、特に、後記にするような、実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを使用することが、良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。また、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。以下に、本発明におけるジアゾニウム塩含有マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について述べる。

【0055】まず、ジアゾニウム塩はカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解させる。この場合の有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、ケトン類、エーテル類の中から選択させる少なくとも1種の溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される（油相）。

【0056】一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を溶解した水溶液を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散を更に安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0057】多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmで、壁厚みが0.01～0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2～10μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

【0058】水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治 編 ポリウレタンハンドブック日刊工業新聞社（1987））。

【0059】前記のジアゾニウム塩化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成することの疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0060】カプセル化しようとするジアゾニウム塩のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジソニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどが挙げられる。また低沸点溶媒のみをカプセルの芯に用いた場合には、カプセル化反応中に溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物が一体となって存在する、いわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0061】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホレンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシヌレート）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0062】更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0063】このようにして調整されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0064】これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%~5%、特に0.5%~2%であることが好まし

い。

【0065】乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30~70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

【0066】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0067】本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加える。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0068】これらの中でも、特に、N, N' -ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ|ベンゼンなどのピペラジン類；

【0069】N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリクロヘキシルグアニジン、ジクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0070】本発明においては、ジアゾ化合物1重量部に対するカップリング成分及び塩基性物質の使用量は、それぞれ0.1~30重量部であることが好ましい。本発明においては、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質があり、カプラー、塩基

性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0071】本発明の発色助剤に含まれるものとして、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分や塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度を可能とするものと考えられる。

【0072】本発明の発色助剤には熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは塩基性物質等を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。本発明の記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0073】上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0074】更に、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの酸化防止剤の具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公

報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0075】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0076】これらの酸化防止剤の添加量は、ジアゾ化合物1重量部に対して0.05～100重量部の割合であることが好ましく、特に0.2～30重量部であることが好ましい。上記した公知の酸化防止剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカップリング成分や塩基性物質、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。また酸化防止剤を単独または複数併用することができるのは勿論である。また、保護層に添加または存在させることもできる。

【0077】これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。本発明に用いられるカップリング成分は、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0078】この場合に使用される有機溶剤は、例え

ば、特開平 2-141279 号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0079】上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げるることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0080】これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げるることができる。

【0081】又水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げるができる。

【0082】本発明の記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物 1 重量部に対して、遊離基発生剤 0.01~5 重量部が好ましい。

【0083】また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物 1 重量部に対して 0.2~20 重量部の割合で用いる。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0084】本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0085】本発明の記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カップリング成分、及び有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分 2.5~30 g/m² の感熱層を設けることが好ましい。本発明の記録材料においては、マイクロカプセル、カップリング成分、塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭 59-177669 号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0086】本発明の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた、pH が 5~9 の中性紙（特願昭 55-14281 号記載のもの）、特開昭 57-116687 号に記載されたステキヒトサイズ度とメートル坪量との関係を満たし、かつベック平滑度が 90 秒以上の紙、特開昭 58-136492 号に記載された光学的表面粗さが 8 μm 以下で、かつ厚みが 30~150 μm の紙、特開昭 58-69091 号に記載されている密度 0.9 g/cm³ 以下でかつ光学的接触率が 15% 以上の紙、特開昭 58-69097 号に記載されたカナダ標準濾水度（JIS P 8121）で 400 cc 以上に叩解処理されたパルプより抄造してなる塗布液のしみこみを防止した紙、特開昭 58-65695 号に記載のヤンキーマシーンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良した紙。特開昭 59-35985 号に記載された原紙にコロナ放電処理を施し、塗布適性を改良した紙なども用いることができる。

【0087】また本発明で支持体として使用される合成樹脂フィルムは、現像過程での加熱に対しても変形せず、寸法安定性を有する公知の材料の中から任意に選択することができる。このようなフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられる。これらは、単体であるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、20~200 μm のものが用いられる。

【0088】本発明においては、必要に応じて、感熱記録層上にサーマルヘッドで印字する際の、スティッキン

グやヘッド汚れ等を防止したり記録材料に耐水性を付与する目的で、感熱記録層上に、ポリビニルアルコール等を主成分とし、各種の顔料や離型剤等を添加した保護層（以下単に保護層と呼ぶ）を、感熱記録上に更に設けることが好ましい。

【0089】このようにして得られる本発明のジアゾ感熱記録材料の記録面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基化合物がカプセル内に進入して発色する。記録後は、ジアゾ化合物の吸収波長の光を照射することにより、ジアゾ化合物が分解してカプラーとの反応性を失うため、画像の定着が行われる。

【0090】定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられる。この発光スペクトルは、記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとはほぼ一致していることが、効率良く光定着させることができるので好ましい。

【0091】本発明による一般式（1）の化合物および一般式（2）の化合物は多色感熱記録材料に使用することができる。

【0092】この多色感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平 4-135787 号公報、同 4-144784 号公報、同 4-144785 号公報、同 4-194842 号公報、同 4-247447 号公報、同 4-247448 号公報、同 4-340540 号公報、同 4-340541 号、同 5-34860 号等に記載されている。具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる 2 種のジアゾニウム塩化合物をそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層 2 層（B 層、C 層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第 1 の感熱記録層（A 層）、極大吸収波長 $360\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第 2 の感熱記録層（B 層）、極大吸収波長 $400 \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該

【0093】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第 3 の感熱記録層（C 層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に $400 \pm 20\text{ nm}$ の光を照射して C 層中に含まれている未反応の

ジアゾニウム塩化合物を分解させたのち、第 2 の感熱記録層（B 層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき C 層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに $360 \pm 20\text{ nm}$ の光を照射して B 層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解して、最後に第 1 の感熱記録層（A 層）が発色する十分な熱を与えて発色させる。このとき C 層、B 層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0094】本発明における感光層の中に含有されるジアゾ化合物とカップリング成分は、加熱によって互いに接触、反応して発色する熱現像型で用いられることが好ましい。ジアゾ化合物としては、発色反応前に特定の波長の光を受けると分解する光分解性の化合物が使用される。本発明でいう光分解性のジアゾ化合物は主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物を指す。普通、ジアゾ化合物の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。又、ジアゾ化合物の吸収極大波長はその化学構造に応じて、 200 nm 位から 700 nm 位まで変化することが知られている。（「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亞夫著日本写真学会誌 29（4）197～205 頁（1965 年））すなわち、ジアゾ化合物を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解する。又、ジアゾ化合物の化学構造を変えることにより、同じカップリング成分とカップリング反応した場合であっても反応後の色素の色相を変化させることができる。

【0095】本発明で使用するジアゾ化合物の具体例は特開昭 60-184880 号、同 61-172789 号、特開平 2-147285 号、同 6-328853 号、特願平 5-297024 号、同 5-278608 号に記載された化合物などが好ましく、具体的な化合物例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

【0096】1-ジアゾ-4-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-メチル-N-n-ドデシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-n-ドデシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルホリノベンゼン、1-ジアゾ-4-メチルベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、1-ジアゾ-2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-n-ブトキシ-4-ジ-n-ブチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-n-ヘキシルオキシ-4-ジ-n-ヘキシルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-n-オクチルオキシ-4-ジ-n-オクチルアミノベンゼン、1-ジアゾ

-2-n-ヘキシロキシ-4-ビス(2-シアノエチルアミノ)ベンゼン、1-ジアゾ-2-n-ヘキシロキシ-4-N-n-ヘキシロ-N-(1-メチル-2-p-メトキシフェノキシエチルアミノ)ベンゼン、1-ジアゾ-5-ブトキシ-2-クロル-4-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-5-メトキシ-2-クロル-4-ビペラジノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-ピロリジノ-3-メトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(2-エチルヘキサノイルビペリジノ)-2, 5-ジブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-[α -(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリルビペリジノ]ベンゼン、1-ジアゾ-2-N, N-ジエチルカルバモイル-5-エトキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-p-トリルチオ-5-フェノキシ-4-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-4'-メトキシスチルベン、1-ジアゾ-4-p-トリルチオ-2, 5-ジエトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-p-トリルチオ-2, 5-ジ-n-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(p-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-n-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(p-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-n-ブトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(p-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジ-n-ブチルチオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-メトキシフェニルチオ)-2, 5-ジエトキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(N, N-ジエチルアミノカルボニル)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-メトキシベンズアミド)-2, 5-ジエトキシベンゼン。

【0097】上記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

【0098】炭素数1から9までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、更に、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行うことも出来る。

【0099】本発明で使用するジアゾ化合物は単独で用いても2種以上併用して用いてもよい。

【0100】本発明では、光分解波長が異なるかあるいは、光分解速度が異なるジアゾ化合物を用いることにより多色記録材料とすることもできる。

【0101】また、本発明においてジアゾ化合物は、0.05~5.0g/m²塗布することが好ましい。

【0102】本発明において使用できるカップリング成分としては、特開平1-67379号、2-54250号、4-53794号、特願平6-18669号、6-18670号などに記載されたものが好ましい。

【0103】本発明において使用できるカップリング成分としては、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も可能である。

【0104】例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

【0105】レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルホニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-ジシクロヘキシルバルビツール酸、1, 3-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、1-n-オクチル-3-n-オクタデシルバルビツール酸、1-フェニル-3-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ビラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ビラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2-[3-[α -(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド]ベンズアミド]フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ビパロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ビパロイルアセトアニリド、2, 5-ジ-n-ヘブチルオキシ-1-アセトアセトアミドベンゼン、2, 5-ジ-n-ブトキシ-1-ビパロイルアセトアミドベンゼン、2-クロル-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ビパロイルアセトアミドベンゼン、2', 5'-ジ-n-ヘブチルオキシベンズアミド、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノビラゾール。

【0106】本発明に用いられるカップリング成分は、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いても、適当な乳化助剤とともに乳化物にして用いてもよい。その場合の好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプ

セルを調整する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる(例えば、特開昭59-190886号参照)。水溶性高分子溶液に対してカップリング成分、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ5~40重量%になるように投入される。分散されたあるいは乳化された粒子サイズは10 μ 以下になることが好ましい。

【0107】本発明において、熱現像時に系を塩基性にしカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加える。これらの有機塩基は、特開平2-1371号、同1-63187号などに記載されている。

【0108】本発明に係る有機塩基は、単独でも2種以上併用でも用いることができる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0109】特には、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が具体的には好ましい。

【0110】本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は、0.1~30重量部、塩基性物質は0.1~30の重量部の割合で使用することが好ましい。

【0111】本発明に使用する電子供与性無色染料としては、従来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物と併用することができる。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23, 024号、米国特許明細書第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491,

116号および同第3, 509, 174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3, 971, 808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号、フルオレン系化合物の具体例は特開昭59-199757号及び同63-94878号等にそれぞれ記載されている。

【0112】具体例の化合物としては、3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-n-プロボキシカルボニルアミノ-4-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチルアミノ-4-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-メチル-4-ジ-n-ヘキシルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4, 7-ジアザフタリド、3, 3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3, 3-ビス(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-フタリド、3, 3-ビス(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-フタリド、3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-フタリド、3-(N-エチル-N-イソアミル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジフェニルアミノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-6-アザフタリド、3, 3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3, 3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-6-アザフタリドなどが挙げられる。

【0113】これらの電子供与性無色染料の塗布量は特に限定されないが、0.1~2.0 g/m²、特に0.2~1.5 g/m²が好ましい。

【0114】本発明の電子受容性化合物は、従来より公

知のフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の化合物と併用することができる。

【0115】これらの例は特公昭40-9309号、同45-14039号、特開昭52-140483号、同48-51510号、同57-210886号、同58-87089号、同59-11286号、同60-176795号及び同61-95988号等に記載されている。

【0116】これらの一部を例示すれば、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、2,2'-ジヒドロキシビフェニール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ヒドロキシフェニル-3',4'-ジメチルフェニルスルホン、4-(4-イソプロポキシフェニルスルホニル)フェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、1,4-ビス-(4'-ヒドロキシミル)ベンゼン、1,3-ビス-(4'-ヒドロキシミル)ベンゼン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-クミル-5-tert-オクチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-tert-オクチルサリチル酸、3-メチル-5- α -メチルベンジルサリチル酸、3-メチル-5-クミルサリチル酸、3,5-ジ-tert-オクチルサリチル酸、3,5-ビス(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-クミル-5-フェニルサリチル酸、5-n-オクタデシルサリチル酸、4-ペンタデシルサリチル酸、3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ビス-tert-オクチルサリチル酸、4- β -ドデシルオキシエトキシサリチル酸、4-メトキシ-6-ドデシルオキシサリチル酸、4- β -フェノキシエトキシサリチル酸、4- β -p-エチルフェノキシエトキシサリチル酸、4- β -p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸等及びこれらの金属塩等が挙げられる。

【0117】これらの電子受容性化合物は、本発明の電子受容性化合物に対して、10~100重量%の割合で使用するのが好ましい。また、本発明の又は本発明外の上記電子受容性化合物は二種以上併用してもよい。

【0118】使用される電子供与性無色染料と本発明の電子受容性化合物の比は、重量比で1:10から1:1の間が好ましく、さらには1:5から2:3の間が特に好ましい。

【0119】本発明で使用される電子供与性無色染料は

マイクロカプセルに内包されて用いられるが電子供与性無色染料をマイクロカプセル化して使用し、電子受容性化合物を固体分散又は乳化分散して使用することが好ましい。固体分散、乳化分散、マイクロカプセル化は公知の方法で行うことができる。

【0120】電子供与性無色染料が内包されるマイクロカプセルは、常圧で40~95℃の沸点をもつ非水溶媒に電子供与性無色染料及び互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散した後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ、油滴表面に壁形成物質(高分子物質を生成する化合物)を移動させ、かつ油滴表面で重付加及び重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造された、実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルであることが、良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。電子供与性無色染料を溶解させる非水溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、脂肪酸エステル、ケトン類、エーテル類より運ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0121】また、本発明においてマイクロカプセルの壁を形成する高分子物質は、ポリウレタン、ポリウレアより選ばれる少なくとも1種により形成されるものであることが好ましい。これらの高分子物質はそれぞれ担当するモノマーとして芳香族または脂肪族イソシアネート化合物から製造される。本発明の電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは担当するモノマーを重合し得ることができるが、モノマーの使用量は該マイクロカプセルの平均粒径0.3 μ ~12 μ 、壁厚0.01~0.3になるように決定される。

【0122】本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンイン等が挙げられる。これらの使用量としては、0.4~5g/m²が好ましく、さらには0.8~1.6g/m²が好ましい。

【0123】本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アル

ミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0124】本発明の感熱記録材料においてはその必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体など各種添加剤を使用することができる。

【0125】本発明の感熱記録材料には必要に応じて記録層の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロロヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は0.2~5 g/m²が好ましく、さらには0.5~2 g/m²が好ましい。またその膜厚は0.2~5 μmが好ましく、特に0.5~2 μmが好ましい。

【0126】本発明の感熱記録材料に保護層を使用する場合、保護層中に公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含

有してもよい。

【0127】本発明の感熱記録材料に使用できる支持体としては、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。さらにこれら支持体に公知の下塗り層を設けてもよい。この下塗り層は上記保護層と同様にして設けることができる。

【0128】支持体のカルバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バック

コート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても上記保護層と同様にして設けることができる。

【0129】感熱記録材料については、特公昭59-53193号、特開昭59-197463号及び同62-114989号などに詳細に記載されている。

【0130】本発明において、熱応答性を改良するために公知の増感剤を感熱発色層に含有させることができる。増感剤としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び/又は脂肪族アミド又はウレイドなどがその代表である。

【0131】これらの例は特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号公報などに記載されている。

【0132】これらの使用量としては、1~10 g/m²が好ましく、さらには2~4 g/m²が好ましい。

【0133】本発明の感熱記録材料を多層多色感熱記録材料とした場合には感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでもよい。塗布量は2~10 g/m²が好ましく、さらには4~5 g/m²が好ましい。またその膜厚は0.5~10 μmが好ましい。

【0134】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例 1

カプセル液Aの調製

酢酸エチル19部に、明細書中で具体例として記載した化合物3-7 2.8部、及び、トリクレジルフォスフェート10部を添加して均一に混合した。次いで、この混合液に壁剤としてタケネートD-110N（武田薬品工業製）7.6部を加えて均一に混合し、I液を得た。

【0135】得られたI液を、フタル化ゼラチンの8重量%水溶液46.1部、水17.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部からなる水相に加え、40℃、10,000 r.p.mで10分間乳化分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、更に攪拌しながら40℃で3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液Aを得た。カプセルの粒径は0.35 μmであった。

【0136】本発明のカプラー/塩基乳化液Bの調製
酢酸エチル8部に例示化合物C p-1 2.4部、トリフェニルグアニジン2.5部、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン2.5部、1,

3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-2-イル]ベンゼン 3.6部、2-エチルヘキシル 4-ヒドロキシベンゾアート 3.6部を溶解しII液を得た。II液を石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液5部、及び、水30部を40℃で均一に混合してなる水相中に添加し、ホモジナイザーを用いて、40℃、10,000 r. p. m. で10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2時間攪拌し、酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の重量を加水により補い、(カプラー/塩基乳化液)Bを得た。

【0137】塗布液Cの調液

カプセル液A 6部、水4.4部、及び、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液1.9部を40℃で均一に混合した後、(カプラー/塩基乳化液)B 8.3部を添加し、均一に混合して、感熱記録層塗布液Cを得た。

保護層塗布液Dの調液

ポリビニルアルコール(重合度1700、鹸化度88%)10%水溶液32部及び水36部を均一に混合し、保護層塗布液Dを得た。

【0138】塗布

上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に、順次塗布と50℃での乾燥を行い、目的のジアゾ感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は、各々6.4 g/m²、1.05 g/m²であった。

【0139】発色および定着の試験

京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが0~60 mJ/m²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め、ジアゾ感熱記録層に熱印字して画像を得た後、発光中心波長が420 nmで出力40 Wの紫外線ランプを用いて10秒間全面光照射した。得られた試料について、マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0140】実施例2

実施例1で用いた化合物3-7の代わりに、化合物3-2を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作製して画像を形成させた。マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0141】実施例3

実施例1で用いた化合物3-7の代わりに、化合物3-1を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作製して画像を形成させた。マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0142】実施例4

実施例1で用いた化合物3-7の代わりに、化合物3-4を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作製し画像を形成させた。マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0143】実施例5

実施例1で用いた化合物3-7の代わりに、化合物3-8を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作製し画像を形成させた。マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0144】実施例6

実施例1で用いた化合物Cp-1のかわりに化合物Cp-2を用いた他は実施例1と同様な操作を行い記録材料を作製し画像を形成させた。その後マクベス濃度計を用いて発色部、及び地肌部の濃度を測定した。

【0145】実施例7

実施例1で用いた化合物Cp-1のかわりにCp-3を用いた以外は同様な操作を行い記録材料を作製し、画像を形成させた。その後、マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0146】実施例8

実施例1で用いた化合物Cp-1のかわりにCp-4を用いた以外は同様な操作を行い記録材料を作製し、画像を形成させた。その後、マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0147】実施例9

実施例1で用いた化合物Cp-1のかわりにCp-7を用いた以外は同様な操作を行い記録材料を作製し、画像を形成させた。その後、マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0148】実施例10

実施例1で用いた化合物Cp-1のかわりにCp-11を用いた以外は同様な操作を行い記録材料を作製し、画像を形成させた。その後、マクベス濃度計を用いて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【0149】比較例1~6

実施例1で用いた化合物Cp-1の代わりに下記化合物R-1、R-2、R-3、R-4、R-5、R-6を用いた他は実施例1と同様な操作を行ない記録材料を作成し画像を形成させた。その後、マクベス濃度計を用いて発色部および地肌部の濃度を測定した。

【0150】

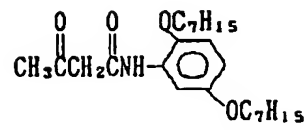
【化18】

45

46

【比較例1】

R-1



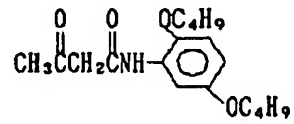
【0151】結果を以下に示す。

【0152】

【表1】

【比較例2】

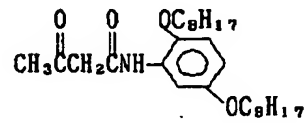
R-2



10

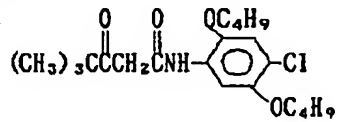
【比較例3】

R-3



【比較例4】

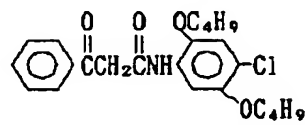
R-4



20

【比較例5】

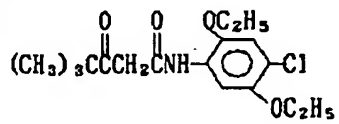
R-5



30

【比較例6】

R-6



40

50

表1

| | 地肌カブリ | O. D. = 1. 1 のエネルギー |
|-------|-------|-----------------------|
| 実施例 1 | 0. 06 | 42 mJ/mm ² |
| 2 | 0. 05 | 44 |
| 3 | 0. 06 | 41 |
| 4 | 0. 05 | 43 |
| 5 | 0. 06 | 41 |
| 6 | 0. 06 | 42 |
| 7 | 0. 05 | 44 |
| 8 | 0. 06 | 40 |
| 9 | 0. 06 | 43 |
| 10 | 0. 05 | 40 |
| 比較例 1 | 0. 08 | 44 |
| 2 | 0. 10 | 43 |
| 3 | 0. 06 | 52 |
| 4 | 0. 07 | 45 |
| 5 | 0. 06 | 51 |
| 6 | 0. 08 | 47 |

20

【0153】

【発明の効果】本発明の感光感熱あるいは感熱記録材料は地肌カブリが小さく、かつ得られた画像が堅牢であり

高品位の黄色画像が得られる。さらに、低エネルギーで印字ができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

B 4 1 M 5/18

技術表示箇所

1 1 2